

シンクロトロン放射光を用いた内殻励起分子ダイナミクスの探索

著者	清水 雄一郎
号	42
学位授与番号	1696
URL	http://hdl.handle.net/10097/38650

氏名・(本籍)	し みず ゆういちろう 清水 雄一郎
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	理博第1696号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	シンクロトン放射光を用いた内殻励起分子ダイナミクスの探索
論文審査委員	(主査) 教授 佐藤 幸紀 教授 三上 直彦, 大野 公一 助教授 上田 潔

論文目次

- 第1章 序
- 第2章 実験装置
- 第3章 多原子分子のオージェ電子分光
- 第4章 内殻励起三フッ化ホウ素分子の解離ダイナミクス
- 第5章 内殻励起三塩化ホウ素分子の電子緩和と解離ダイナミクス
- 第6章 結語

論文内容要旨

第一章 序

分子が数十から数千eVの光を吸収すると分子の内殻電子は励起または電離する。内殻励起された分子はオージェ電子放出と解離によって緩和する。一般に、はじめにオージェ電子緩和が起き、その後イオン性解離が起こるが、内殻電子が反結合性非占有軌道に励起された場合には電子緩和と分子の解離は競合して起こることもある。内殻励起分子の複雑な緩和の動力学を理解するためには、オージェ電子と解離生成イオンのエネルギー分布、励起光直線偏光軸 (E ベクトル) に対する角分布、オージェ電子と解離生成イオンとのエネルギー相関等を測定することが有効である。これらの測定は電子緩和や解離の過程に内存するさまざまな非等方性と、それらの非等方性がもたらす解離のダイナミクスに関する情報を与える。

本研究は、孤立分子を対象とし、内殻励起分子が解離に至る諸過程を解離生成イオンの角分布測定、共鳴オージェ電子分光、エネルギー選別した共鳴オージェ電子とエネルギー選別した解離生成イオンとの同時計測などの手法を用いて観測して、内殻励起分子の電子緩和と解離ダイナミクスを明らかにすることを目的とする。

第二章 実験装置

内殻励起分子の電子緩和や解離の結果生成する粒子（電子とイオン）の間のエネルギー相関と角相関を測定する実験装置を東北大学科学計測研究所技術室の協力を得て製作した。本装置に用いる荷電粒子エネルギー分析器の動作試験をHe I 共鳴線光源や電子銃を励起源として、いくつかの分子について行った。この動作試験では光電子スペクトルやオージェ電子スペクトル、生成イオンの運動エネルギースペクトル等を観測し、設計通りの分解能と明るさがあることを確認した。また、エネルギー選別した二個の荷電粒子の同時計測実験の動作試験として、一個の窒素分子から放出される二個の窒素イオンを二つの荷電粒子エネルギー分析器で観測する同時計測実験を行い、エネルギー相関と角相関の測定が可能であることを確認した。

第三章 多原子分子のオージェ電子分光

内殻励起分子のサイト選択的な励起とフラグメント放出の関係を理解するために、第2章に記した装置を用いて、 CF_3Cl 、 CF_2Cl_2 、 CFCl_3 分子のF KVV、Cl LVVオージェ電子スペクトルと CF_3CN 分子のC KVV、N KVV、F KVVオージェ電子スペクトルを観測した。Hartree-Fock近似を基にした ab initio SCF 計算により求めた分子軌道エネルギーと各々の軌道におけるatomic populationを用いてオージェ電子スペクトルを計算し、有効空孔間相互作用エネルギー U を適合パラメーターとして実験より求めたオージェ電子スペクトルと比較した結果、以下のことがわかった。

CF_3CN 分子のN KVVオージェ過程やF KVVオージェ過程は各々の原子サイトに局在して起こるが、C KVVオージェ過程は必ずしも原子サイトに局在しない。このことは計算で実験スペクトルを再現する際に必要な正孔間交互作用エネルギーを調べることから結論付けられるものである。

CF_3Cl 、 CF_2Cl_2 、 CFCl_3 分子のF KVV オージェスペクトルは CF_3CN 分子のF KVVオージェスペクトルとエネルギー的にも強度分布の点からも類似したスペクトルとなり、基本的にはF原子サイトでアトミックなオージェ過程が起こっていることを示唆する。一方、これらの分子のCl LVVオージェスペクトルでは、特にもっとも高いエネルギーをもつバンドに、分子の種類によって異なった微細構造を観測したが、こ

の計算ではこれらの微細構造を再現できない。おそらく、一部、原子サイトに局在しないオージェ過程が起こっているためと思われる。

CF_3Cl , CF_2Cl_2 , CFCl_3 分子の光解離実験から Cl 2p イオン化は C-Cl 結合の切断を引き起こし、F 2p イオン化は C-F 結合の切断を引き起こすことを観測したが、このサイト選択的な解離は、本研究の結果を鑑みて、これらの原子サイトに局在したアトムックなオージェ遷移の結果、特定の原子に局在した分子軌道に空孔を生成することによるものと結論される。

第四章 内殻励起三フッ化ホウ素分子の解離ダイナミクス

本章の目的は D_{3h} 対称性の平面分子 BF_3 の B 1s 電子および F 1s 電子励起後の解離のダイナミクスを支配する分子構造の変化に関する知見を得ることである。内殻励起・電離後の分子の配向と分子の解離の異方性の相関、励起分子の歪みと解離のダイナミクスとの相関などを明らかにするために、B 1s 電子および F 1s 電子を励起・電離した際に観測される光電子、オージェ電子、解離生成イオンについて、運動エネルギー分布と角分布の測定を行い、さらに、エネルギー選別したオージェ電子とエネルギー選別した解離生成との同時計測を行った。

B 1s 電子のイオン化領域では、高い運動エネルギーをもった F^+ イオンの角度分布を測定を行い、イオン生成断面積を α_2^- 成分と e^- 成分とに分離し、B 1s 電子イオン化しきい値のすぐ上の形状共鳴が e^- 対称性をもつこと、高い運動エネルギーをもった F^+ イオンが分子平面内に放出されること、を確認した。B 1s 電子を α_2^- に励起したとき、 BF_3 分子は D_{3h} 対称性から C_{3v} 対称性に変形した後、高い運動エネルギーをもった B^+ イオンが面外に放出されることがわかった。

F 1s 励起領域において、解離生成イオンの角度分解した収量スペクトルを観測し、垂直遷移成分と平行遷移成分の部分断面積を求めた。F 1s 電子を α_2^- あるいは F 1s 電子イオン化しきい値のすぐ上の形状共鳴に励起したときも B 1s 電子を $2\alpha_2^-$ あるいは $4e^-$ に励起したときと類似した解離ダイナミクスに支配されることがわかった。

第五章 内殻励起三塩化ホウ素分子の電子緩和と解離ダイナミクス

三塩化ホウ素分子 BCl_3 の B 1s 軌道に空孔が生じると約 10 fs 程度でオージェ電子緩和が起きる。この内殻空孔の寿命の間に分子は変形する可能性がある。 BCl_3 分子の内殻空孔状態においてどのような分子変形が起こるか、その分子変形が電子緩和にどのように反映されるか、そしてこの分子変形が電子緩和に続いて起こる解離過程にどのような影響を及ぼしているかを探究するために解離生成イオンの角分布測定、共鳴オージェ電子スペクトルの観測、共鳴オージェ電子とイオンとの同時計測を行った。 BCl_3 分子で B 1s 電子を $2\alpha_2^-$ に励起したときの解離生成イオンの角分布より、分子が D_{3h} 対称性から C_{3v} 対称性に変形して解離生成イオンが分子面外に放出されることがわかった。B 1s 電子を $4e^-$ に励起したときの解離生成イオンの角分布を測定より、解離生成イオンが主に分子平面内に放出されるが、分子平面外にもわずかに放出されることがわかった。

参与型共鳴オージェ緩和において、B 2p 成分もつ B-Cl 結合軌道の光電子放出が選択的に共鳴増幅され、この光電子放出の異方性が小さくなることがわかった。参与型オージェ電子スペクトルに観測された裾構造は内殻励起状態で分子を構成する原子の核が変位する過程で起こるオージェ電子放出に対応する。このように BCl_3 分子の $4e^-$ 共鳴オージェ電子スペクトルには、実際に核が動いて分子変形する様子が反映することがわかった。

B 1s 電子を $2\alpha_2^-$ に励起したときの傍観型共鳴オージェ電子と解離生成イオン同時計測では高い運動エネルギーをもった B^+ イオンのみが観測された。 B^+ イオンが分子面外に放出されるのはピラミッド状に分子変

形したためである。B 1s電子を4e'に励起したときの傍観型共鳴オージェ電子-イオン同時計測では高い運動エネルギーをもったB⁺イオン, Cl⁺イオン, BCl⁺イオンが観測される。高い運動エネルギーをもったCl⁺イオン, BCl⁺イオンが生成するのは解離が主に面内で起こっていることを反映するものである。

第六章 結語

本研究では、内殻励起分子の電子緩和や解離の過程に内存するさまざまな非等方性と、それらの非等方性がもたらす解離のダイナミクスに関する知見を得ることを目的として、解離生成イオン角分布測定、共鳴オージェ電子分光、共鳴オージェ電子-イオン同時計測といった三種類の異なる測定が可能な装置を開発した。シンクロトロン放射光を用いて、三フッ化ホウ素分子や三塩化ホウ素分子の内殻励起実験を行い、各々の内殻励起状態で固有な分子変形が起こること、この変形過程が共鳴オージェ電子スペクトルに反映されること、分子解離に影響を及ぼすことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

分子の内殻電子を光励起することによって誘起される分子過程は、サイト選択分子メスに代表される新たな光反応制御法の開発のために興味深い。清水雄一郎提出の論文は、少数原子から構成される小さな分子の内殻電子を放射光軟X線によって励起した後の単分子崩壊過程を、(1) オージェ崩壊を中心とする電子的緩和に対する分子場の効果、(2) オージェ緩和と同時に進行する核配置の変形、(3) オージェ過程と分子解離過程の相関関係、などを支配するダイナミクスを明らかにすることを目的として行った一連の放射光利用研究の成果を記述している。第2章では、内殻励起分子の単分子崩壊によって放出されるオージェ電子と解離生成イオンの間のエネルギー相関と角相関とを測定するために新たに試作した実験装置について述べている。第3章では、いくつかのフロン分子とその関連分子について測定したオージェ電子スペクトルとその帰属のために行った*ab initio*計算から、原子サイトに局在したオージェ過程とそうでない過程とがあることを議論している。第4章では、三フッ化ホウ素分子の中心原子（ホウ素）と周辺原子（フッ素）の内殻電子を励起した直後の分子変形の違いを測定する角相関計測法を展開し、分子が平面構造のまま変形して解離に至る場合と、ピラミッド構造に変形して解離に至る場合とをイオンの生成角分布測定から区別することに成功し、このことが励起電子軌道の配向といかに関連しているかを議論している。第5章では、三塩化ホウ素分子について、第4章と同様の成果を得るとともに、共鳴オージェ電子スペクトルにも分子変形の様子が反映されること、および、オージェ終状態の違いが解離サイトにいかなる選択性をもたらすかを明らかにしている。

以上、清水雄一郎提出の論文は、内殻励起分子の崩壊における内殻空孔の非局在性と分子解離の非等方性との相関を明らかにする新たな立体ダイナミクス計測法の開発と応用を述べており、直線形状以外の分子に内殻励起状態の立体ダイナミクスの手法を初めて導入した点で、分子分光と分子ダイナミクスの分野に高い貢献が認められる。これは本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており、清水雄一郎提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。